

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320340

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 G 73/14 | N T L | 9285-4 J | | |
| C 0 8 L 27/12 | L G E | 9166-4 J | | |
| 79/08 | L R C | 9285-4 J | | |
| H 0 1 B 3/30 | C | 9059-5 G | | |
| 7/18 | B | 7244-5 G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-135406

(22) 出願日 平成4年(1992)5月27日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 天野 茂

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72) 発明者 畑田 道則

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72) 発明者 平田 勝紀

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑性ポリアミドイミドおよびその製法ならびに自己潤滑性絶縁電線

LUBRICATING POLYAMIDIMIDES MANUFACTURED IN SELF LUBRICATING MOLD

(57) 【要約】

【目的】 優れた潤滑性を発揮し、フッ素樹脂微粉末が凝集、沈澱、分離などを起さないポリアミドイミドワニスを得る。

【構成】 ポリアミドイミドを合成する際、フッ素樹脂微粉末を共存させる。フッ素樹脂微粉末とポリアミドイミドとが化学的に結合し、分散性が良好となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂微粉末の存在下で合成された潤滑性ポリアミドイミド。

【請求項2】 ポリアミドイミドの合成原料にフッ素樹脂微粉末を加えて反応させる潤滑性ポリアミドイミドの製法。

【請求項3】 ^{PAT}ポリアミドイミドの合成原料がトリメット酸無水物とジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートである請求項2記載の潤滑性ポリアミドイミドの製法。

【請求項4】 請求項1記載の潤滑性ポリアミドイミドからなる被膜を最外層に有する自己潤滑性絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、自己潤滑性絶縁電線の潤滑層などに好適に用いられる潤滑性ポリアミドイミドとその製法およびこれを用いて得られた自己潤滑性絶縁電線に関する。

【0002】

【従来の技術】 自己潤滑性絶縁電線の潤滑層を構成するワニスとして、ポリエステルイミド、ポリアミドイミドなどのワニスにフッ素樹脂微粉末を添加、分散したものが知られている。しかしながら、このフッ素樹脂微粉末分散ワニスにあっては、フッ素樹脂微粉末がワニス中で凝集したり、沈殿したり、時には浮遊分離したりすることがあり、貯蔵安定性が十分でない不都合がある。またこのため、このワニスから得られる潤滑層は、かなり優れた潤滑性を有するものより高度の潤滑性を要求されるものには適用し得ない欠点もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 よって、この発明における課題は、格段に優れた潤滑性を発揮し、フッ素樹脂微粉末が凝集、沈殿、分離などを起さないポリアミドイミドワニスを製造することのできるポリアミドイミドを得るにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かかる課題は、ポリアミドイミドを合成する際に予めフッ素樹脂微粉末を共存させおき、フッ素樹脂微粉末の存在下でポリアミドイミドを反応合成することによって解決される。

【0005】 以下、この発明を詳しく説明する。一般にポリアミドイミドは、種々の原料から合成されている。例えば、三塩基酸無水物モノハライドとポリアミンとより得るもの（例えばUSP3260691やUSP3347828等）、アミド基を有する四塩基酸二水物とポリアミンとより得るもの（例えばUSP3355427やUSP3453292等）、三塩基酸無水物とポリイソシアネートとより得るもの（例えば、USP3300420、USP3314923、USP3541033等）等のほか、三塩基酸無水物、環状ラクタム、ポリイ

ソシアネートとより得るもの、三塩基酸無水物、アミノカルボン酸、ポリイソシアネートとより得るもの、三塩基酸無水物モノハライド、ポリアミン、ポリイソシアネートとより得るもの、二塩基酸ハライド、四塩基酸無水物、ポリアミン、とより得るもの、三塩基酸無水物とポリイソシアネート、炭酸アルキレンとより得るもの、三塩基酸無水物とポリイソシアネート、ポリオールとより得るもの等がある。また、これら原料の組み合わせを変えたり、三塩基酸無水物の一部あるいは全部を他の多塩基酸もしくは、その誘導体に置き換えて得ることもできる。

【0006】 この発明においても、ポリアミドイミドをなす原料は上述の原料の組み合わせのうち、いずれの組み合わせを採用することができる。これらの原料についてつぎに個々に説明する。

【0007】 多塩基酸の例としては、芳香族、脂肪族、脂環族のポリカルボン酸およびその誘導体があり、例えばトリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸等のほか、2モルの三塩基モノハライドと1モルのジアミンとより得られるジアミンドジカルボン酸二無水物、2モルの三塩基酸と1モルのジアミンとより得られるジイミドジカルボン酸、1モルの三塩基酸無水物と1モルのアミノ酸とより得られるジイミドジカルボン酸、2モルの五あるいは六員環を形成しうる不飽和二塩基酸と1モルのジアミンより得られるジラクタムジカルボン酸等が挙げられる。これらの各種多塩基酸およびその無水物のほかに、トリメリット酸モノクロライド、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド等の酸ハライドや、トリメリット酸モノメチルエステル、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル等のエステルも使用できる。

【0008】 アミノ酸の例としては、グリシン、 β -アラニン、 ϵ -アミノカプロン酸、p-アミノ安息香酸等が挙げられる。ジアミンと反応して五あるいは六員環を形成し得る不飽和二塩基酸の例としては、イタコン酸、アコニット酸等が挙げられる。ポリアミンの例としては、芳香族、脂肪族、脂環族のポリアミンがあり、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン等が挙げられる。

【0009】 ポリイソシアネートの例としては、芳香族、脂肪族、脂環族のポリイソシアネートがあり、例えばジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイ

ソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートの三量体、イソホロンイソシアネートの三量体、ポリフェニルポリメチレン-ポリイソシアネート等、また、これらの各種のポリイソシアネートのイソシアネート基をフェノール性水酸基、アルコール性水酸基を持つ化合物や環状ラクタムにより安定化させたいわゆる安定化ポリイソシアネート等が挙げられる。これらは、各々単独もしくは混合して使用される。環状ラクタムの例としては、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、ω-ラウロラクタム等が挙げられる。炭酸アルキレンの例としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等が挙げられる。本発明においては、三塩基酸無水物とポリイソシアネートとの組み合わせが好ましく、なかでもトリメリット酸無水物とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの組み合わせがフッ素樹脂微粉末との反応性の点で望ましい。

【0010】また、フッ素樹脂微粉末としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(ETFE)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体(ECTFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリビニルフルオライド(PVF)などの平均粒子径が10μm以下のものが用いられる。これらのフッ素樹脂微粉末は1種あるいは2種以上を任意の割合で混合して用いられる。

【0011】フッ素樹脂微粉末の平均粒子径が10μmを越えると、得られたワニスの塗布時に該微粉末が塗布ダイスに詰まりやすくなり、作業性が低下し、また、塗布被膜の仕上がり表面が不良となる。

【0012】また、上記フッ素樹脂としては、その重合反応の際の重合開始剤として、酸性亜硫酸塩または過硫酸塩もしくはその両者を用いて重合させたものが好ましい。これは、このような重合開始剤によって得られたフッ素樹脂では、その分子末端の一部にスルホン酸基やカルボキシル基などの反応基が存在するため、これら反応基がポリアミドイミドの原料の酸無水物、アミン、イソシアネートなどと反応し、ポリアミドイミドとの相溶性が良くなるからであり、これによって、フッ素樹脂微粉末のワニス中での分散性も向上する。

【0013】本発明の潤滑性ポリアミドイミドは、上述のポリアミドイミドの原料と上述のフッ素樹脂微粉末とを反応容器に入れ、加熱することで合成することができる。この反応は無溶剤下もしくは溶剤下で行なうことができるが、反応のコントロールの点で溶剤存在下で行なうことが望ましい。ここで用いられる溶剤としては、得

られるポリアミドイミドを溶解し、その溶液をそのままワニスとして使用できるようなものが好ましく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、m-クレゾール、p-クレゾール、各種キシレノールを主成分とする溶剤が好ましい。さらに重合体溶液の粘度を調整する溶剤として、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸セロソルブ等が使用できる。

【0014】また、フッ素樹脂微粉末の配合量は、得られるポリアミドイミドに対して0.05~30重量%、好ましくは1~5重量%となるように定められる。フッ素樹脂微粉末が0.05重量%未満では潤滑性が不足し、30重量%を越えるとワニスとしての貯蔵安定性が低下し、塗布皮膜外観および機械的特性が低下して不都合となる。

【0015】また、本発明の潤滑性ポリアミドイミドは、上述の溶剤に溶解された状態でワニスとされるが、この溶液にその他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、フィラー、顔料、染料、界面活性剤などの一種または二種以上を適宜必要に応じて配合することができる。

【0016】このような潤滑性ポリアミドイミドにあっては、合成されたポリアミドイミド自体にフッ素樹脂微粉末の一部もしくは全部が化学的に結合した状態となっている。このため、この潤滑性ポリアミドイミドから得られたワニスにあっては、フッ素樹脂微粉末が極めて良好に分散し、凝集したり、沈澱したりあるいは浮遊分離したりすることがなくなる。ポリアミドイミドとフッ素樹脂微粉末とがある種の化学的な結合をなしていることは、後述の具体例にもあるように、得られたワニスの色が従来のものと異なることから証明される。すなわち、従来のポリアミドイミドワニスにフッ素樹脂微粉末を単に添加し、攪拌して分散させたものの色は黒色であるが、本発明で得られた潤滑性ポリアミドイミドからなるワニスでは、同一原料組成にもかかわらず茶褐色を呈している。

【0017】この潤滑性ポリアミドイミドを主成分として得られたワニスを導体上に直接もしくは他の絶縁物を介して少なくとも最外層に塗布、焼付けて潤滑性被膜を形成することにより、格段に優れた潤滑性を有する自己潤滑性絶縁電線が得られる。この潤滑性被膜の厚みは、1~50μm程度である。上記潤滑性被膜は、薄くても非常に優れた潤滑性および機械的損傷に耐える優れた特性を示すので、特に潤滑性に乏しい他の絶縁物の上に塗布、焼き付け保護膜として活用することが効果的である。他の絶縁物としては、いかなるものであってもよく、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン、ポリアミドイミド、ポリエステルアミドイミド、ポリヒダントインエステル、ポリエステルアミド等がある。この発明の自己潤滑性絶縁電線を冷凍機モーター等の分野への適応を考えた場合、これら各種の絶

緑物の中でも、耐冷媒用の絶縁電線の絶縁物として用いられるポリエステル、ポリエステルイミド、ポリエステルアミドイミドが好ましく、より好ましくはポリエステル、ポリエステルイミドである。以下、実施例、比較例を示して具体的に説明する。

【0018】

【実施例】以下、参考例、実施例によりこの発明をさらに詳しく説明するが、この発明は、これらに限定されるものではない。以下の参考例において、反応は2リットルの四ツロフラスコに、塩化カルシウム管を取り付けた冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌機をそれぞれ取り付けた反応容器を用いて行ない、この反応容器の加熱はマントルヒータを用いた。重合体の還元比粘度は得られた重合体溶液の一部を多量のエタノール中に投じ重合体を分離乾燥したのち0.5g樹脂/100mlのN,N-ジメチルアセトアミドの濃度にて30℃にて測定したものである。また、実施例、比較例における重合体溶液の塗布、焼き付けは、炉長7.6mの堅型炉を用い炉温上部500℃、中部400℃、下部400℃にて線速、24m/分で行なったものである。

【0019】得られた自己潤滑性絶縁電線の特性は、静摩擦係数を除きJIS C 3003またはNEMA MW-1000に従って測定した。静摩擦係数は自己潤滑性絶縁電線どうしの間の静摩擦係数を測定したものであり、その測定方法は金属ブロックに平行に2本の自己潤滑性絶縁電線を取り付け、これを平面上におかれた2本の平行な当該自己潤滑性絶縁電線の上に、各々の線が直角をなす様に置き、前者の金属性ブロックを平面上の2本の自己潤滑性絶縁電線に沿って動かすに必要な最小荷重を、金属性ブロックの荷重で除してなるものである。

【0020】(比較例1)トリメリット酸無水物192.0g、N-メチル-2-ピロリドン833.0gを反応容器中にて攪拌しながらジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート252.0gを徐々に加えた。次に、80℃で3時間反応させた後、さらに20℃/時間の割合で昇温させた。この反応の間、炭酸ガスの発生を伴いながら、徐々に溶液粘度が上昇した。温度が170℃になった時点で加熱を止め、ポリアミドイミドの重合体溶液を得た。この重合体の粘度は34ポイズ(30℃)で不揮発分34%であった。又この重合体は黒色をしていた。上記ポリアミドイミド100gにポリテトラフルオロエチレンパウダー(ダイキン工業社「L-2」)0.34gを添加後、スリーワシモーターで24時間攪拌して潤滑ポリアミドイミド塗料を得た。この塗料を室温で3日放置したところポリテトラフルオロエチ

レンパウダーは凝集して塗料の下層に沈澱した。この時、塗料は黒色であった。

【0021】(実施例1)トリメリット酸無水物192.0g、N-メチル-2-ピロリドン833.0g、ポリテトラフルオロエチレンパウダー(ダイキン工業社製L-2)0.34gを反応容器中にて攪拌しながらジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート252.0gを徐々に加えた。次に、80℃で3時間反応させた後、さらに20℃/時間の割合で昇温させた。この反応の間、炭酸ガスの発生を伴いながら、徐々に溶液粘度が上昇した。温度が170℃になった時点で加熱を止め、ポリテトラフルオロエチレンパウダーを含むポリアミドイミドの重合体溶液を得た。この重合体の粘度は34ポイズ(30℃)で不揮発分34%であった。この塗料は比較例1とは異なり、茶褐色をしており、室温で3日放置してもポリテトラフルオロエチレンパウダーの沈澱はなかった。この塗料を遠心分離機にかけると、テトラフルオロエチレンパウダーが分離した。この塗料の上澄み液を200℃で1時間乾燥して塗膜とし、これの表面をEPMAで分析すると、フッ素元素が0.4%検出された。このことから、テトラフルオロエチレンパウダーの一部はポリアミドイミド塗料と反応し、大部分のテトラフルオロエチレンパウダーはポリアミドイミド塗料に分散していると推定される。

【0022】(実施例2~5)実施例1において、ポリテトラフルオロエチレンパウダー量をそれぞれ0.0034g(0.01重量%)、0.034g(0.1重量%)、3.4g(10重量%)、13.6(40重量%)とした以外は同様にして、ポリテトラフルオロエチレンパウダーを含むポリアミドイミド重合体溶液を得た。これらの塗料も実施例1と同様、茶褐色をしており、室温で3日放置してもポリテトラフルオロエチレンパウダーの沈澱はなかった。

【0023】(応用比較例1および応用実施例1~5)外径1.0mmの銅線上に日触スケネクタディーケミカル社のポリエステルイミド塗料である「イソミッド」(商品名)を塗布、焼き付けを6回繰り返したのち、この上に比較例1および実施例1~5で得られたテトラフルオロエチレンパウダーを含むポリアミドイミド重合体溶液からなるワニスを塗布、焼き付けを2回繰り返し、ポリアミドイミドオーバーコート(ポリエステルイミド自己潤滑性絶縁電線)を得た。これらの自己潤滑性絶縁電線の特性を表1に示す。

【0024】

【表1】

表1

| 塗料の特性 | | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-------------|------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | PTFEの塗料への分散状態 | 凝集し沈殿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 沈殿 |
| | 塗料の色 | 黒 | 茶褐色 | 茶褐色 | 茶褐色 | 茶褐色 | 茶褐色 |
| 自己潤滑絶縁電線の特性 | 仕上り径 (mm) | 1.070 | 1.071 | 1.071 | 1.070 | 1.070 | 1.070 |
| | 導体径 (mm) | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| | 絶縁皮膜の皮膜厚 (mm) | 0.028 | 0.028 | 0.028 | 0.028 | 0.028 | 0.028 |
| | 潤滑層の皮膜厚 (mm) | 0.007 | 0.0075 | 0.0075 | 0.007 | 0.007 | 0.007 |
| | 外観 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 悪い |
| | 可とう性 | 2dOK | 2dOK | 2dOK | 2dOK | 2dOK | 2dOK |
| | ヒートショック (220℃1時間) | 2dOK | 2dOK | 2dOK | 2dOK | 2dOK | 2dOK |
| | 静摩擦係数 | 0.07 | 0.04 | 0.10 | 0.06 | 0.04 | 0.07 |
| | メタノール抽出量 (%) (抽出時間4時間) | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | R-22抽出量 (%) (抽出時間6時間) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |

【0025】表1の結果から明かなように、本発明の潤滑性ポリアミドイミドから得られたワニス、フッ素樹脂微粉末の分散性が極めて良好であり、このワニスを焼付、塗布した被膜は優れた潤滑性を有していることがわかる。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の潤滑性ポリアミドイミドは、フッ素樹脂微粉末の存在下でポリ

アミドイミドを合成して得られたものである。この潤滑性ポリアミドイミドから得られたワニスはフッ素樹脂微粉末の分散性が極めて良好となり、長期間放置しても凝集したり、沈殿したり、あるいは浮遊分離することがなく、貯蔵安定性が優れたものとなる。また、このワニスを塗布、焼付して得られた被膜は高い潤滑性を発揮する。このため、この被膜を最外層に有する自己潤滑性絶縁電線は、優秀な表面潤滑性を示すものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// H 0 1 B 7/02

A 8936-5G

(72) 発明者 山沢 照夫

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内